

Li2O-Al2O3-SiO2 CRYSTALLIZED GLASS

Patent Number: JP2002154840
Publication date: 2002-05-28
Inventor(s): FUJITA SHUNSUKE; HASHIBE YOSHIO; SAKAMOTO AKIHIKO
Applicant(s): NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD
Requested Patent: JP2002154840
Application Number: JP20000349742 20001116
Priority Number(s):
IPC Classification: C03C10/12; C03C10/14
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ crystallized glass having clarification comparable to or higher than that of the conventional glass even when As₂O₃ is not used as a clarificant and satisfying product characteristics.

SOLUTION: The Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ crystallized glass has a composition comprising, by weight, 55-72% SiO₂, 16-30% Al₂O₃, 1.5-4.0% Li₂O, 2.1-10% K₂O, 1.3-5.0% TiO₂, 0-3% ZrO₂, 1.5-8.0% TiO₂+ZrO₂, 1-10% ZnO, 0-2.5% MgO, 0-4% CaO, 0-6% BaO, 0-7% B₂O₃, 0-4% Na₂O, 0-0.9% P₂O₅, 0.1-3% SnO₂, 0-3% Sb₂O₃ and 0-3% Cl and having a TiO₂ to SnO₂ ratio of 3.3-45. A β -spodumene solid solution and/or a β -quartz solid solution has been deposited as principal crystals.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-154840

(P2002-154840A)

(43) 公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト*(参考)

C 0 3 C 10/12

C 0 3 C 10/12

4 G 0 6 2

10/14

10/14

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-349742(P2000-349742)

(22) 出願日 平成12年11月16日 (2000.11.16)

(71) 出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72) 発明者 藤田 俊輔

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

(72) 発明者 橋部 吉夫

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

(72) 発明者 坂本 明彦

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラス

(57) 【要約】

【課題】 澄清剤として As_2O_3 を使用しなくても、従来品と同等以上の澄清性を有し、製品特性を十分に満足する $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスを提供することである。

【解決手段】 重量%で SiO_2 55~72%、 Al_2O_3 16~30%、 Li_2O 1.5~4.0%、 K_2O 2.1~10%、 TiO_2 1.3~5.0%、 ZrO_2 0~3%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 1.5~8.0%、 ZnO 1~10%、 MgO 0~2.5%、 CaO 0~4%、 BaO 0~6%、 B_2O_3 0~7%、 Na_2O 0~4%、 P_2O_5 0~0.9%、 SnO_2 0.1~3%、 Sb_2O_3 0~3%、 Cl 0~3%、 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 3.3~45の組成を有し、主結晶として β -スポジュメン固溶体および/又は β -石英固溶体を析出してなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で SiO_2 55～72%、 Al_2O_3 16～30%、 Li_2O 1.5～4.0%、 K_2O 2.1～10%、 TiO_2 1.3～5.0%、 ZrO_2 0～3%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 1.5～8.0%、 ZnO 1～10%、 MgO 0～2.5%、 CaO 0～4%、 BaO 0～6%、 B_2O_3 0～7%、 Na_2O 0～4%、 P_2O_5 0～0.9%、 SnO_2 0.1～3%、 Sb_2O_3 0～3%、 Cl 0～3%、 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 3.3～45の組成を有し、主結晶として β -スポジュメン固溶体および/又は β -石英固溶体を析出してなることを特徴とする $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、石油ストーブ、薪ストーブ等の前面窓、カラーフィルターやイメージセンサー用基板等のハイク製品用基板、電子部品焼成用セッター、電子レンジ用棚板、電磁調理用トッププレート、防火戸用窓ガラス、光部品等の材料として、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスが用いられている。

【0003】 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスは、熱膨張係数が低く、機械的強度も高いため、優れた熱的特性を有している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、この種の結晶化ガラスを製造する場合、約1700℃で溶融している。このためガラスバッチに添加される清澄剤には、高温での溶融時に清澄ガスを多量に発生させることができる As_2O_3 が使用されている。すなわち、 As_2O_3 は清澄に寄与する温度域が、溶融温度とよく一致しているため、清澄効率が最も高く、ガラスの溶融においては非常に有効な働きをしている。

【0005】しかしながら、 As_2O_3 は毒性が強く、ガラスの製造工程や廃ガラスの処理時等に環境を汚染する可能性があるため好ましくない。

【0006】本発明の目的は、清澄剤として As_2O_3 を使用しなくても、従来品と同等以上の清澄性を有し、製品特性を十分に満足する $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスは、重量%で SiO_2 55～72%、 Al_2O_3 16～30%、 Li_2O 1.5～4.0%、 K_2O 2.1～10%、 TiO_2 1.3～5.0%、 ZrO_2 0～3%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 1.5～8.0%、 ZnO 1～10%、 MgO 0～

2.5%、 CaO 0～4%、 BaO 0～6%、 B_2O_3 0～7%、 Na_2O 0～4%、 P_2O_5 0～0.9%、 SnO_2 0.1～3%、 Sb_2O_3 0～3%、 Cl 0～3%、 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 3.3～45の組成を有し、主結晶として β -スポジュメン固溶体および/又は β -石英固溶体を析出してなることを特徴とする。

【0008】

【作用】本発明は、 As_2O_3 を用いずとも優れた特性が得られるように $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラス組成を特定したものである。

【0009】数多くの試験及び調査結果から、 As_2O_3 は清澄に大きく寄与しているだけではなく、結晶化ガラスにおける核形成にも影響を及ぼすことが明らかになった。そのため、 As_2O_3 を用いなくてこれまでと同等の特性を得るためには、① As_2O_3 の代替清澄剤として SnO_2 を添加すること、② As_2O_3 が減少することによる核形成能力の低下を、核形成剤 TiO_2 、 ZrO_2 含有量の最適化を図ること、③核形成剤 TiO_2 と清澄剤 SnO_2 の比を最適化することの3点が重要であることを見いだした。

【0010】次に本発明において、結晶化ガラスの組成範囲を限定した理由を述べる。

【0011】 SiO_2 の含有量は55～72%、好ましくは62～68.5%である。 SiO_2 が55%よりも少ないと均一な構造の結晶化ガラスが得られず、72%よりも多いとガラス溶融時の溶融が困難になる。

【0012】 Al_2O_3 の含有量は16～30%、好ましくは17～24%である。 Al_2O_3 が16%よりも少ないと結晶が粗大化し均一な構造の結晶化ガラスが得られない。一方、30%より多くなると失透が発生しやすくなる。

【0013】 Li_2O の含有量は1.5～4.0%、好ましくは1.8～3.0%である。 Li_2O が1.5%よりも少ないと均一な結晶化ガラスが得難く、4.0%より多くなると結晶性が強くなり過ぎ、また失透性も強くなる。

【0014】 K_2O の含有量は2.1～10%、好ましくは2.2～7%である。 K_2O が2.1%未満であると失透性が高くなる。一方、10%を越えると結晶化ガラスとなり難くなる。

【0015】 TiO_2 は結晶化の際に核形成剤として作用する成分であり、その含有量は1.3～5.0%、好ましくは2.0～4.5%である。2%より少ない場合には As_2O_3 の不使用による核形成能力低下を防ぐことが出来なくなって、均一な構造を持った結晶ガラスが得られない。また、5%より多いと異種結晶が多量に析出して所望の特性が得られない。

【0016】 ZrO_2 は TiO_2 と同様に核形成剤として作用する成分であり、その含有量は0～3%、好ましくは0.5～2%である。 ZrO_2 が3%より多いと、ガ

ラスの溶融が困難になるとともに、ガラスの失透性が強くなる。

【0017】また TiO_2 と ZrO_2 の含量は1.5～8%、好ましくは2.5～6%である。両者の含量が1.5%よりも少ないと緻密な結晶が得難くなり、8%を越えるとガラスが不均一になり易い。

【0018】 ZnO の含有量は1～10%、好ましくは2～6%である。 ZnO が1%より少ないとガラス溶融時の清澄効果が低下し、10%より多いと結晶相の安定性が低下する。

【0019】 MgO の含有量は0～2.5%、好ましくは0～2%である。 MgO が2.5%より多いと熱膨張係数が大きくなり過ぎる。

【0020】 CaO の含有量は0～4%、好ましくは0～2%である。 CaO が4%より多いと異種結晶が多量に析出する。

【0021】 BaO の含有量は0～6%、好ましくは0～3%である。 BaO が6%より多いと結晶性が低くなって熱膨張係数が大きくなり過ぎる。

【0022】 B_2O_3 の含有量は0～7%、好ましくは0～4%である。 B_2O_3 が7%より多いと結晶性が低くなって熱膨張係数が大きくなり過ぎる。

【0023】 Na_2O はガラスの溶融を促進させる成分であり、その含有量は0～4%、好ましくは0～2%である。 Na_2O が4%より多いと結晶性が低くなって熱膨張係数が大きくなり過ぎる。

【0024】 P_2O_5 は結晶を細かくする作用を有し、その含有量は0～0.9%、好ましくは0～0.7%である。 P_2O_5 が0.9%より多くなると失透性が強くなる。

【0025】 SnO_2 は、 As_2O_3 の代替清澄剤として作用し、また核形成剤としての機能も有している。その含有量は0.1～3%、好ましくは0.1～1%を含有させる必要がある。 SnO_2 が3%より多くなるとガラスの失透性が強くなり、一方 SnO_2 が0.1%より少なくなると清澄効果が十分でなく、結晶性が低下する。

【0026】また、これに Sb_2O_3 あるいは Cl をそれぞれ0～3%、好ましくは0～1.0%の範囲内で加えると、清澄力がさらに向上する。

【0027】 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ の重量比は、3.3～4.5、好ましくは7～43の範囲である。 TiO_2 は As_2O_3 不使用による核形成力低下を回復させるために重要であり、 SnO_2 は As_2O_3 不使用による清澄効果及び核形成力の低下を回復させる機能がある。この比が3.3よりも小さくなると、結晶物中に準安定結晶が析出し、また原ガラスの失透性が高くなる。4.5よりも大きくなると、清澄性が低下する上に、異種結晶が析出し、

不良となる。

【0028】上記組成を有する結晶化ガラスは、主結晶として β -スポジュメン固溶体($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$; $n \geq 4$)および/又は β -石英固溶体($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$; $n \geq 2$)を析出してなる低膨張結晶化ガラスである。なお析出結晶はこれに限られるものではなく、所望の特性を損なわなければガーナイト($\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)等の結晶が析出していても差し支えない。

【0029】次に、本発明の結晶化ガラス物品について説明する。

【0030】本発明の $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスは以下のようにして製造することができる。

【0031】まず、重量%で SiO_2 55～72%、 Al_2O_3 16～30%、 Li_2O 1.5～4.0%、 K_2O 2.1～10%、 TiO_2 1.3～5.0%、 ZrO_2 0～3%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 1.5～8.0%、 ZnO 1～10%、 MgO 0～2.5%、 CaO 0～4%、 BaO 0～6%、 B_2O_3 0～7%、 Na_2O 0～4%、 P_2O_5 0～0.9%、 SnO_2 0.1～3%、 Sb_2O_3 0～3%、 Cl 0～3%の組成を有し、 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ の重量比が3.3～4.5の範囲になるように調整する。

【0032】次に調合したガラス原料を1550～1700℃で8～24時間溶融した後、成形する。

【0033】続いてガラス成形体を720～840℃で0.5～5時間保持して核形成を行い、その後800～950℃で0.5～5時間熱処理すると主結晶して β -石英固溶体が析出し、一方950～1200℃で1～5時間熱処理すると主結晶して β -スポジュメン固溶体が析出してなる結晶化ガラスが得られる。主結晶して β -石英固溶体が析出した場合の熱膨張係数は、 $0 \sim 20 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、 β -スポジュメン固溶体が析出した場合の熱膨張係数は、 $10 \sim 30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、両結晶が析出した場合の熱膨張係数は、 $5 \sim 20 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ である。このように、これらの結晶化ガラスは低熱膨張係数を有しているので耐熱性が非常に優れている。

【0034】なお、得られた結晶化ガラスは、切断、研磨等の後加工を施したり、あるいは延伸成形等の加熱加工を施して種々の用途に利用される。

【0035】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明の $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスを説明する。

【0036】表1、2は本発明の実施例(試料No. 1～8)、比較例(試料No. 9～11)を示している。

【0037】

【表1】

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
ガラス組成 (wt%)							
SiO ₂	66.0	66.6	66.0	68.5	66.0	63.4	65.0
Al ₂ O ₃	18.8	18.4	18.2	17.3	17.5	17.8	18.0
Li ₂ O	2.4	2.3	2.3	2.0	2.3	2.3	2.3
K ₂ O	2.3	2.4	2.4	2.2	3.6	2.4	2.4
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	0.4
TiO ₂	3.6	3.6	3.6	3.3	3.5	3.7	3.8
ZrO ₂	1.3	1.5	1.5	1.4	1.3	1.2	1.1
ZnO	3.0	3.0	3.0	2.4	2.5	5.0	3.0
MgO	1.0	1.0	1.7	1.0	0.8	1.3	1.0
CaO	—	—	—	—	—	0.5	0.6
BaO	1.5	1.0	0.8	1.0	1.2	0.7	1.0
B ₂ O ₃	—	—	—	—	—	0.5	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	0.2	—
As ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—
SnO ₂	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.5
Sb ₂ O ₃	—	—	0.3	0.6	0.9	0.1	—
Cl	—	—	—	0.1	0.2	0.5	0.8
Ti/Sn ^{*)}	36	18	18	16.5	17.5	9.3	7.6
主結晶相	Sp ^{§)}	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp ZA ^{#)}	Q ^{☆)}
熱膨張係数 ×10 ⁻⁷ /°C	15	18	17	17	16	23	9
滑 澄 性	良	良	良	良	良	良	良
失 透 性	○	○	○	○	○	○	○

*) Ti/Sn: TiO₂/SnO₂

§) Sp: β-スボジュメン固溶体

#) ZA: ガーナイト (ZnO・Al₂O₃)

☆) Q: β-石英固溶体

【0038】

【表2】

	実施例	比較例		
	8	9	10	11
ガラス組成 (wt %)				
SiO ₂	65.0	65.3	64.9	64.3
Al ₂ O ₃	18.2	18.5	18.2	17.5
Li ₂ O	2.3	2.1	2.9	2.3
K ₂ O	2.0	2.2	2.6	2.4
Na ₂ O	0.2	—	—	—
TiO ₂	3.9	2.5	5.5	2.8
ZrO ₂	1.1	3.5	1.5	1.5
ZnO	3.0	3.2	2.5	2.7
MgO	1.0	1.5	1.0	1.0
CaO	0.8	—	—	—
BaO	1.0	1.2	0.8	1.0
B ₂ O ₃	0.7	—	—	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—
As ₂ O ₃	—	—	—	—
SnO ₂	0.5	—	0.1	4.5
Sb ₂ O ₃	—	—	—	—
Cl	—	—	—	—
Ti/Sn*)	7.8	—	55	0.6
主結晶相	Sp ^{§)} Q ^{☆)}	Sp	Sp	Sp
熱膨張係数 ×10 ⁻⁷ /°C	15	20	25	26
清 澄 性	良	不良	不良	不良
失 透 性	○	×	×	×

*) Ti/Sn: TiO₂/SnO₂

§) Sp: β-スボジュメン固溶体

☆) Q: β-石英固溶体

【0039】表に示した組成となるようにバッチ原料を酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、硝酸塩等の形態で調合し、均一に混合した後、白金ルツボを用いて電気炉で1550～1650℃にて8～24時間熔融した後、次いで熔融したガラスをカーボン定盤上に流しだして、板状のガラス成形体を得た。次にこのガラス成形体を電気炉に入れて結晶化させた。なお試料No. 1～6と試料No. 9～11の結晶化の熱処理は、常温から核形成温度まで80℃/時間の昇温速度で昇温し、核形成温度780℃で2時間保持した後、更に核形成温度から結晶成長温度まで40℃/時間の昇温速度で昇温して、結晶成長温度1050℃で4時間保持して炉冷する

方法によって行った。一方、試料No. 7とNo. 8の結晶化の熱処理は、常温から核形成温度まで80℃/時間の昇温速度で昇温し、核形成温度740℃で2時間保持した後、更に核形成温度から結晶成長温度まで40℃/時間の昇温速度で昇温して、結晶成長温度はそれぞれ860℃、950℃で3時間保持して炉冷する方法によって行った。

【0040】表から明らかなように、本発明の実施例である試料No. 1～8は、代替清澄剤(SnO₂)及び核形成剤(TiO₂、ZrO₂)の最適化、またTiO₂/SnO₂の比を3.3～4.5に調節することによって、清澄性および失透性は良好な結果を示し、また結晶化特性の熱膨張係数も25×10⁻⁷/°C以下と優れた熱的特性を示した。これに対して、比較例である試料No. 9は清澄剤を全く含まないので、ガラス中の泡が多く、清澄性において不良であった。さらに、核形成剤のZrO₂が多いために失透性が著しく、又結晶物中に準安定結晶が析出したりして、所望する特性を満足しなかった。試料No. 10及び11は、TiO₂/SnO₂の重量比が3.3～4.5の範囲外であり、特にNo. 10では清澄性、No. 11では失透性が著しく悪かった。

【0041】なお、主たる析出結晶の種類はX線回折(XRD)によって同定した。熱膨張係数は、試料を50mm×5mmφの無垢棒に加工し、ディラトメーターで30～750℃の温度域で測定した。清澄性の評価は、ガラス原料を1550～1650℃で4～8時間熔融し、成形後のガラス試料を観察し、0.5mm以下の泡が1kgあたり10個以下であるものを良、それ以上であるものを不良とした。ガラスの失透性は、成形後のガラス試料中に失透物が存在しているかどうかを顕微鏡観察によって評価した。その結果、失透物が存在しなければ「○」、存在すれば「×」で表した。

【0042】

【発明の効果】以上のように、本発明のLi₂O-Al₂O₃-SiO₂系結晶化ガラスは、清澄剤としてAs₂O₃を含まないため、環境を汚染するおそれがない。さらに、本発明の結晶化ガラスは、熱膨張係数が低く、優れた熱的特性を有しており、石油ストーブ、薪ストーブ等の前面窓、カラーフィルターやイメージセンサー用基板等のハイテク製品用基板、電子部品焼成用セッター、電子レンジ用棚板、電磁調理用トッププレート、防火戸用窓ガラス、光部品等の材料として好適である。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G062 AA01 BB01 BB06 DA06 DA07
DB04 DC01 DC02 DC03 DD01
DD02 DE03 DF01 EA03 EB01
EB02 EB03 EC03 ED01 ED02
ED03 EE01 EE02 EE03 EF01
EG01 EG02 EG03 FA01 FB03
FC01 FC02 FC03 FD01 FE02
FE03 FF01 FG01 FH01 FJ01
FK01 FL01 GA01 GA10 GB01
GC01 GD01 GE01 HH01 HH03
HH05 HH07 HH09 HH11 HH13
HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03
JJ04 JJ05 JJ06 JJ07 JJ10
KK01 KK03 KK05 KK07 KK10
MM01 MM02 MM27 NN30 NN31
QQ02 QQ10